

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192389

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08G 59/20

C08G 59/40

C08G 59/42

C08L 63/00

(21)Application number : 04-315407

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.11.1992

(72)Inventor : SANO KIMIYASU  
SHIMADA ATSUFUMI  
ENDO MASAYUKI  
BESSHO NOBUO

## (54) HEAT RESISTANT AND RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in mechanical characteristics, chemical resistance, etc., and suitable for a protective film used for optical devices by including a specific copolymer, an ethylenic unsaturated double bond-containing polymerizable compound, an epoxy group-containing compound and a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: This resin composition consists of (A) a copolymer of (i) an unsaturated carboxylic acid and unsaturated carboxylic anhydride [e.g. 10-30wt.% (meth)acrylic acid], (ii) an epoxy group-containing radical polymerizable compound [e.g. 20-50wt.% glycidyl methacrylate, (iii) a monoolefin-based unsaturated compound (e.g. 20-50wt.% styrene) and (IV) a conjugated diolefin-based unsaturated compound (e.g. 5-15wt.% 1,3-butadiene), (B) a polymerizable compound having an ethylenic unsaturated double bond [e.g. (meth)acrylate], (C) a compound having at least two epoxy groups (e.g. bisphenol A type epoxy resin) and (D) a photopolymerization initiator (e.g. benzoin methyl ether).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3151975

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192389

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	NHW	8416-4J		
59/40	NKE	8416-4J		
59/42	NHY	8416-4J		
C 0 8 L 63/00	NJW	8830-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-315407

(22)出願日 平成4年(1992)11月25日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 佐野 公康

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 嶋田 篤文

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物  
は、

【A】(a-1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カル  
ボン酸無水物と、(a-2) エポキシ基含有ラジカル重合  
性化合物と、(a-3) モノオレフィン系不飽和化合物と、  
(a-4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物との共重合体、

【B】エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合  
物、

【C】少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物、お  
よび

【D】光重合開始剤からなる。

【効果】 本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物  
は、機械特性、耐薬品性および透明性などの光デバイス  
用保護膜に要求される諸特性に優れるとともに、表面に  
凹凸がない平坦な塗膜を形成しうる。また本発明に耐熱  
性感放射線性樹脂組成物は、露光・現像により不要な部  
分を除去して、所定パターンの保護膜を容易に形成する  
ことができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2) エポキシ基含有ラジカル重合性化合物と、(a-3) モノオレフィン系不飽和化合物と、(a-4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物との共重合体、

[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、

[C] 少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物、および

[D] 光重合開始剤からなることを特徴とする耐熱性感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光デバイス用保護膜形成材料として好適な耐熱性感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 表示素子、固体撮像素子などの光デバイスは、製造工程中に、たとえば、溶剤、酸、アルカリ溶液等に浸漬処理されたり、配線電極層を製膜する際にスパッタリングにより表面が局部的に高温加熱されるなどの苛酷な処理を受けることがある。このためこれら素子には、製造時の変質を防ぐために、保護膜が設けられる場合がある。

【0003】 この保護膜には、上記のような処理に耐えうる諸特性が要求され、具体的に、基体または下層との密着性に優れていること、平滑で強靱であること、透明性に優れていること、長期に亘って着色、黄変、白化等の変質をしないように耐熱性および耐光性に優れていること、さらに耐水性、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れていることなどが要求される。

【0004】 このような要求を満たすものとして、本出願人は先に特開昭60-217230号公報においてエポキシ系共重合体を含む熱硬化性組成物を提案し、この組成物は、たとえばカラー液晶表示素子やカラー固体撮像素子の表面保護膜、素子表面の保護平坦化膜を形成するために広く使用されている。

## 【0005】

【発明が解決すべき課題】 ところで上記のような保護膜は、通常、保護膜用材料を基板上に回転塗布法により塗布した後ブレードして塗膜を形成し、次いでこの塗膜を硬化させることにより形成される。

【0006】 このような保護膜において、一般的に下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化させることが可能な保護膜が望まれている。特にSTN方式液晶パネルを製造する際には、カラーフィルター基板と対向基板との張り合わせの精度を非常に厳密に行わなければならない、基板間のセルギャップを均一にすることが必要不可欠になっている。もし保護膜が下地基板であるカラー

フィルターの段差を平坦化することができなければ、基板を張り合わせる際のセルギャップ調整の精度が低下すると共にセルギャップ調整作業が煩雑化し、表示素子の製造歩留まりが低下してしまう。

【0007】 このため従来、カラーフィルター表面を低粘度・高濃度の材料で予めある程度平坦化させた後、保護膜材料を塗布しており、このような平坦化作業が必要のため、表示素子パネル製造が煩雑化となり、高コストになっている。

【0008】 さらに、従来の保護膜用材料を用いて回転塗布法等によって保護膜を形成すると基板周辺部の膜厚が他の部分の膜厚よりも厚くなってしまい、やはり基板張り合わせの際のセルギャップ調整の精度の低下と調整作業の煩雑化を引き起こしてしまう。

【0009】 また近年液晶表示パネルの実装方式としてパネルモジュールの大きさを小型化するのにCOG (Chip on Glass) 方式が注目されているが、このCOG方式によってカラー液晶表示パネルを製造するには、カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないように保護膜を設ける必要がある。

【0010】 カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないように保護膜を設けるには、従来、上記のように形成された塗膜上に、たとえば耐ドライエッチング性に優れたレジストを塗布し、このレジストを適当なパターンに露光・現像した後ドライエッチングして、カラーフィルター以外の不要部分の塗膜を除去している。

【0011】 しかしながらドライエッチング方法では、ドライエッチング後に使用したレジストを除去しなければならず、工程が煩雑であるとともにドライエッチングによって表示素子上に欠陥を生じる恐れもあった。

【0012】 このため保護膜に要求される上記のような諸特性を満たしていると共に、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに露光・現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）の保護膜を容易に除去することが可能な耐熱性感放射線性樹脂組成物の出現が望まれている。

## 【0013】

【問題を解決するための手段】 本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、

[A] (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と、(a-3) モノオレフィン系不飽和化合物と、(a-4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物との共重合体と、

[B] エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物と、

[C] 少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物と、

[D] 光重合開始剤とからなることを特徴としている。

【0014】 本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、機械特性、耐薬品性および透明性などの光デバイス

用保護膜に要求される諸特性に優れ、しかも下地基板（カラーフィルター）の段差を平坦化することが可能な保護膜を形成しうる。

【0015】また本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、露光・現像することにより不要な部分を除去して、所定パターンの保護膜を容易に形成することができる。

【0016】

【発明の具体的説明】以下本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物について記述する。

#### 【A】共重合体

本発明で用いられる共重合体【A】は、(a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2) エポキシ基を有するラジカル重合性化合物と、(a-3) モノオレフィン系不飽和化合物と、(a-4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物との共重合体である。

【0017】このような不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物(a-1) としては、具体的には、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸、これらジカルボン酸の無水物が好ましく挙げられる。

【0018】これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等が好ましく用いられる。エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2) としては、たとえば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチルなどが挙げられる。

【0019】これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル等が好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

モノオレフィン系不飽和化合物(a-3) としては、たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレ-

ト、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル、シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0020】これらのうち、スチレン、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレートが好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

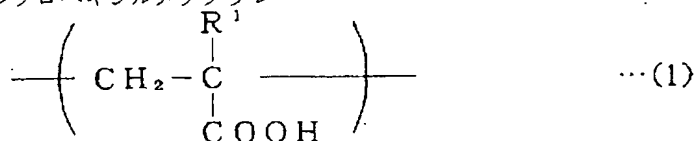
【0021】また共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4) としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエンなどが挙げられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0022】上記のような各成分から誘導される構成単位からなる共重合体【A】のうち、下記式(1)～(6)で表される構成単位からなる共重合体が好ましく、さらに式(1)、(3)、(4)、(5)、(6)で表される構成単位からなる共重合体および式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)で表される構成単位からなる共重合体が好ましい。

【0023】式(1)は不飽和カルボン酸から誘導される構成単位、式(2)は不飽和カルボン酸無水物(a-1)から誘導される構成単位であり、式(3)は、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2)から誘導される構成単位であり、式(4)および(5)は、モノオレフィン系不飽和化合物(a-3)から誘導される構成単位であり、式(6)は、共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4)から誘導される構成単位である。

【0024】

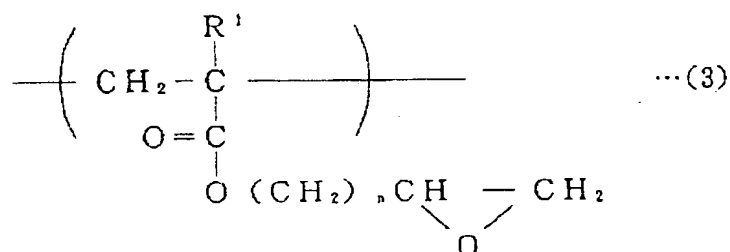
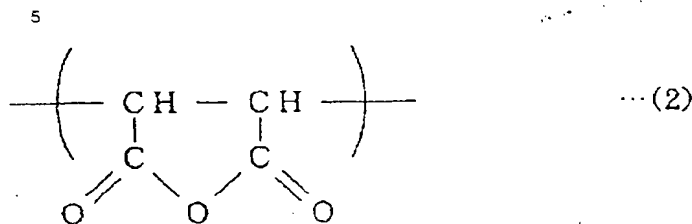
【化1】



【0025】（式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または低級アルキル基である。）

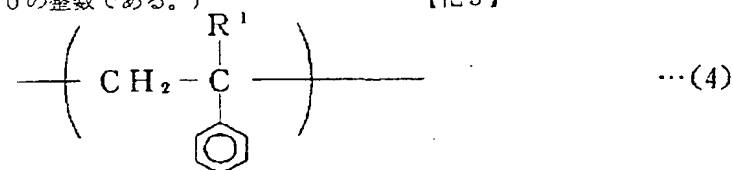
【0026】

【化2】



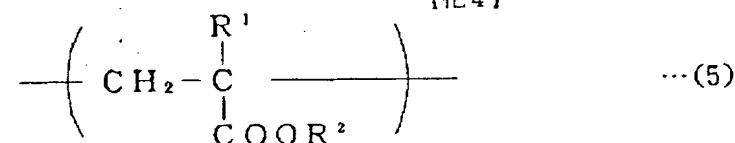
【0027】（式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または低級アルキル基であり、 $n$  は1～10の整数である。）

【0028】  
【化3】



【0029】（式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または低級アルキル基である。）

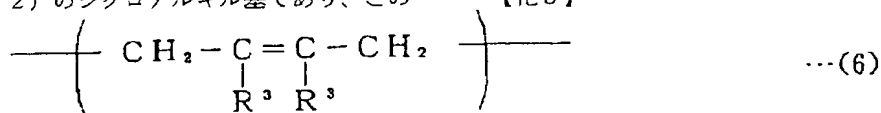
【0030】  
【化4】



【0031】（式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または低級アルキル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数1～6のアルキル基または炭素数（5）～（12）のシクロアルキル基であり、この

シクロアルキル基は置換基を有していてもよい。）

【0032】  
【化5】



【0033】（式中、 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基である。）本発明で用いられる共重合体【A】は、上記の  
40 ような不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物(a-1)から誘導される構成単位を、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%含有している。

【0034】本発明で用いられる共重合体【A】は、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2)から誘導される構成単位を、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～50重量%含有している。

【0035】本発明で用いられる共重合体【A】は、モノ  
50 オレフィン系不飽和化合物(a-3)から誘導される構成

単位を、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～50重量%含有している。

【0036】本発明で用いられる共重合体【A】は、共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4)から誘導される構成単位を、好ましくは3～30重量%、特に好ましくは5～15重量%含有している。

【0037】上記のような構成単位からなる共重合体【A】は、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有し、この共重合体【A】を含む耐熱性感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターンの保護膜を形成することができる。

【0038】なお不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物(a-1)から誘導される構成単位が5重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなる。またモノオレフィン系不飽和化合物(a-3)から誘導される構成単位が70重量%を超えて、あるいは共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4)から誘導される構成単位が30重量%を超えて含有していても、この共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。一方40重量%を超える量で不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸無水物(a-1)を含有する共重合体は、アルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。

【0039】上記のような構成単位からなる共重合体【A】を含む耐熱性感放射線性樹脂組成物からは、耐熱性に優れた保護膜を形成することができる。なおこのような共重合体において、エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2)から誘導される構成単位が10重量%未満であったり、モノオレフィン系不飽和化合物(a-3)から誘導される構成単位が70重量%を超えたり、また共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4)から誘導される構成単位が30重量%を超えたりすると、この共重合体を含む耐熱性感放射線性樹脂組成物から得られる保護膜の耐熱性が低下する傾向にある。

【0040】またこのような共重合体【A】を含む耐熱性感放射線性樹脂組成物からは、表面に段差があるカラーフィルタなどに塗布した場合、その段差を平坦化することが可能である。

【0041】上記のように本発明で用いられる共重合体【A】は、カルボン酸基又はカルボン酸無水物基とエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に可溶であるとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0042】なお従来、エポキシ基含有重合体とカルボン酸基含有化合物またはカルボン酸無水物含有重合体とからなる感放射線性樹脂組成物は知られているが、この感放射線性樹脂組成物では、各成分の相溶性に劣っていたり、組成物の保存安定性に劣っていたり、さらにはこの組成物から得られる保護膜は表面荒れが起りやすいなどの問題点があった。またエポキシ基含有重合体をカルボン酸(カルボン酸無水物)で変性するなどして得られる、エポキシ基とカルボキシル基とを含有する変性重合体も知られているが、この変性重合体は製造時に変性工程が必要であり、また変性量を調整するのが困難であるという問題点があった。

【0043】また不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物(a-1)とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2)とのみから共重合体を製造する際には、エポキシ基とカルボン酸基とが反応し、架橋して重合系がゲル化してしまうことがある。

【0044】これに対して本発明で用いられる共重合体

【A】は、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物(a-1)とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(a-2)とに加えて、モノオレフィン系不飽和化合物(a-3)と共役ジオレフィン系不飽和化合物(a-4)とが共重合されており、エポキシ基とカルボン酸基とが反応して、架橋・ゲル化してしまうのが抑制されており、また保存安定性に優れている。

【0045】このような共重合体【A】は、上記のような(a-1)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a-2)エポキシ基を有するラジカル重合性化合物、(a-3)モノオレフィン系不飽和化合物および(a-4)共役ジオレフィン系不飽和化合物を、溶媒中で、触媒(重合開始剤)の存在下にラジカル重合することによって得ることができる。

【0046】この際用いられる溶媒としては、たとえばメタノール、エタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類などが挙げられる。

【0047】触媒としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、たとえば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、1,1'-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などが挙げられる。

【0048】ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。上記のような共重合体【A】の分子量およびその分布は、本発明の組成物の溶液を均一に塗布することが可能である限り、特に限定されるものではない。

【0049】【B】エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物

本発明で用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物【B】としては、具体的に、単官能または多官能の(メタ)アクリレートが好ましく挙げられる。

【0050】単官能(メタ)アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、V-158、V-2311(大阪有機化学工業(株)製)(市販品)などが挙げられる。

【0051】2官能(メタ)アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、V260、V312、V335HP(大阪

有機化学工業(株)製) (市販品)などが挙げられる。

【0052】3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TMPTA、同DPCA-20、同-30、同-60、同-120(日本化薬(株)製)、V-295、同-300、同-360、同-GPT、同-3PA、同-400(大阪有機化学工業(株)製)(市販品)などが挙げられる。

【0053】これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【C】少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物

本発明で用いられる少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物【C】は、樹脂組成物を形成する他成分との相溶性があれば特に限定されることなく用いられるが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、およびオプトマーSS(日本合成ゴム(株)製)などのグリシジルメタクリレート含有樹脂組成物などが挙げられる。

【0054】これらのうちでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などが好ましく用いられる。

【0055】【D】光重合開始剤

本発明で用いられる光重合開始剤【D】としては、光ラジカル重合開始剤または光カチオン重合開始剤などを使用することができる。

【0056】これら光重合開始剤の使用に際しては、露光の条件(酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるか)を考慮することが必要である。具体的には、露光を無酸素雰囲気下で行う場合には、一般的なあらゆる種類の光ラジカル重合開始剤および光カチオン重合開始剤を使用することができる。

【0057】光ラジカル重合剤としては、たとえば、

【0058】ベンジル、ジアセチルなどの $\alpha$ -ジケトン類、ベンゾインなどのアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフ

オリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類、アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類、フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどの過酸化化合物などが挙げられる。

【0059】また光カチオン重合開始剤としては、以下に示すような市販品を使用することができる。アデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)などのジアゾニウム塩、OPTOMER SP-150、170(旭電化工業(株)製)などのスルホニウム塩、IRGACURE 261(CIBA-GEIGY(社)製)などのメタロセン化合物などが挙げられる。

【0060】酸素雰囲気下で露光を行うときには、光ラジカル重合開始剤の中には酸素によるラジカルの失活(感度の低下)が起こり、露光部分の残膜率・硬度などが十分に得られない場合がある。このような酸素雰囲気下で露光を行う場合には、上述した光重合開始剤で①すべての光カチオン重合開始剤(光カチオン重合開始剤は、酸素による活性種の失活はほとんどない)、②および光ラジカル重合開始剤の一部、たとえば、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類またはフェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物を好ましい化合物として挙げることができる。

【0061】また、これら光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤または光増感剤とを併用して酸素による失活の少ない、高感度を達成することも可能である。

【0062】耐熱性感放射線性樹脂組成物

本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、上記のような共重合体【A】100重量部に対して、エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物【B】を、好ましくは40~200重量部、より好ましくは80~150重量部の量で、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物【C】を、好ましくは30~200重量部、より好ましくは50~120重量部の量で、光重合開始剤

【D】を、好ましくは1.0~50重量部、特に好ましくは5~30重量部の量で含有している。

【0063】このような組成を有する耐熱性感放射線性樹脂組成物から得られる保護膜は、諸特性に優れており、とともに、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに露光・現像によって所定パターンの保護膜に容易に形成することができる。

【0064】特にエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物【B】を上記のような量で含有する耐熱性感放射線性樹脂組成物は、酸素雰囲気下でも感放射線感度



が低下することがない。また上記のような量のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物[B]は、他成分との相溶性に優れており、これを含有する耐熱性感放射線性樹脂組成物は、膜荒れのない保護膜を形成することができる。

【0065】また少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物[C]を上記のような量で含有する本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物では、化合物[C]と他成分との相溶性に優れており、塗膜形成性が低下することがなく、しかも化合物[C]をこのような量で含有する耐熱性感放射線性樹脂組成物は、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能である保護材料である。

【0066】さらに光重合開始剤[D]を上記のような量で含有する本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、酸素により感放射線度が低下(ラジカルが失活)してしまうことがなく、また耐熱性感放射線性樹脂組成物が色濃く着色することなくLCDなどの表示素子にも好適に利用できる。

【0067】本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、上記のような各成分を均一に混合することによって容易に調製することができる。このような耐熱性感放射線性樹脂組成物は、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。たとえば共重合体[A]の溶液、エチレン性化合物[B]、光重合開始剤[D]、エポキシ化合物[C]およびその他の配合剤を、使用直前に所定の割合で混合することにより、溶液状態の耐熱性感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0068】このような溶媒としては、[A]、

[B]、[C]および[D]を均一に溶解させることができ、各成分と反応しないものが用いられる。具体的には、たとえば、メタノール、エタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチ

ル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0069】さらにこれらとともに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を用いることもできる。

【0070】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0071】本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外の他の成分を含有していてもよい。このような他の成分として、界面活性剤が挙げられる。

【0072】界面活性剤としては、たとえば、BM-1000、BM-1100(BM Chemie社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(東レシリコン(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。

【0073】これら界面活性剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.01~2重量部の量で用いられる。また基体との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましい。

【0074】ここで官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、より具体的に、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキ

シシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0075】これらの接着助剤は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。接着助剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは、0.05~10重量部の量で用いられる。

【0076】また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

#### 保護膜の形成

本発明に係る耐熱性感放射樹脂組成物を、基体表面に塗布し、加熱により溶媒を除去すると、塗膜を形成することができる。基体表面への耐熱性感放射樹脂組成物の塗布方法は特に限定されず、たとえばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

【0077】次いでこの塗膜は加熱（ブレバーク）される。加熱条件は各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70~90℃で5~15分間程度である。次にブレバークされた塗膜に所定パターンマスクを介して紫外線などを照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターンに形成する。

【0078】現像液としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。

【0079】また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は通常30~180秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでも良い。現像後、流水洗浄を30~90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、不要な部分を除去し、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、所定温度たとえば150~250℃で、所定時間たとえばホットプレート上なら5~30分間、オーブン中では30~90分間加熱処理をすることによって耐熱性、透明性、硬度などに優れた保護膜を得ることができる。

【0080】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明する

が、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0081】実施例において、特にことわりのない限り、%は重量%を示す。

【0082】

【合成例1】ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン22.5g、メタクリル酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート45.0g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1,3-ブタジエン22.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90.0℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0083】その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、テトラヒドロフラン200gに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。この後固形分濃度が25重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルを用いて共重合体溶液とした。

【0084】

【合成例2】ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、メタクリル酸33.75g、ジシクロペンタニルメタクリレート56.25g、メタクリル酸グリシジル101.25gおよび1,3-ブタジエン22.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0085】その後、合成例1と同様にして共重合体を得た。

【0086】

【合成例3】ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン12.37g、メタクリル酸49.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート56.25g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1,3-ブタジエン16.8gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0087】その後、合成例1と同様にして共重合体を得た。

## 【0088】

【合成例4】ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解した3-メトキシプロピオン酸メチル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン22.5g、無水マレイン酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート67.5g、メタクリル酸グリシジル67.5gおよび1,3-ブタジエン22.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0089】その後、合成例1と同様にして共重合体を得た。

## 【0090】

【合成例5】ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きp-メトキシスチレン22.5g、メタクリル酸45.0g、2-メチルシクロヘキシルアクリレート56.25g、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプタール90.0gおよび1,3-ブタジエン11.25gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。

【0091】その後、合成例1と同様にして共重合体を得た。

## 【0092】

## 【実施例1】

## 組成物(1)の調製

合成例1で得られた共重合体溶液100g(共重合体25g)をジエチレングリコールジメチルエーテル13.64gで希釈したのち、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(Irgacure369(CIBA-GEIGY社製)4.0g、アロニックスM-400(東亜合成化学工業(株)製)25.0g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.25g、エポコート828(油化シェルエポキシ(株)製)12.25gを溶解し、孔径0.22μmのミリポアフィルタで濾過して組成物溶液(1)を調製した。

## 【0093】(i) 塗膜の形成

SiO<sub>2</sub>ガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液(1)を塗布した後、80℃で5分間ホットプレート上でプレバークして膜厚2.0μmの塗膜を形成した。

【0094】(ii) 露光・現像による不要な部分の除去  
上記(i)で得られた塗膜に所定のパターンマスクを用いて、365nmでの光強度が10mJ/cm<sup>2</sup>である紫外線を30秒間照射した。この際の露光は酸素雰囲気下(空气中)で行った。次いでテトラメチルアンモニウム

ヒドロキシド0.14重量%で25℃で1分間現像した後、超純水で1分間リンスした。これらの操作により、不要な部分の除去ができると共に、20μm×20μmのパターン(残し)を解像することができた。

## 【0095】(iii) 塗膜の硬化

上記(ii)で得られた塗膜を、ホットプレート上で200℃で20分間加熱することによって、塗膜を硬化させ保護膜に必要な諸特性を持たせた。

## 【0096】(iv) 透明性の評価

上記(i)において、SiO<sub>2</sub>ガラス基板の代わりにコーニング7059(コーニング社製)を用いた以外は上記(i)と同様にして塗膜を形成した。次いで30秒間全面露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像処理した後、超純水で1分間リンスした。次いでホットプレート上で200℃で20分間加熱した。得られた基板を分光光度計(150-20型ダブルビーム(日立製作所))を用いて400~800nmの透過率を測定した。このとき最低透過率が95%を越えた場合を○、90~95%の場合を△、90%未満の場合を×とした。

## 【0097】結果を表1に示す。

(v) 耐熱性の評価  
上記(iii)においてパターンを形成した基板を250℃のホットプレートを用いて1時間加熱し、加熱前後の膜厚を測定することにより、耐熱性を評価した。変化率(残膜率)が95%を越えた場合を○、90~95%の場合を△、90%未満の場合を×とした。

## 【0098】結果を表1に示す。

## (vi) 耐熱変色性の評価

上記(iv)において形成した基板を用いて250℃のホットプレートで1時間加熱し、加熱前後の透過率の変化により耐熱性を評価した。このときの変化率が5%未満である場合を○、5~10%である場合を△、10%を越えた場合を×とした。なお透過率は(iv)透明性の評価と同様にして求めた。

## 【0099】結果を表1に示す。

## (vii) 硬度の測定

上記(iv)で形成した塗膜を用いて、JIS K-5400-1990の8.4.1鉛筆引っかき試験に準拠し、評価は塗膜の擦り傷により鉛筆硬度を測定し、表面硬度の測定を行った。

## 【0100】結果を表1に示す。

## (viii) 平坦化性の評価

上記(i)で使用したSiO<sub>2</sub>ガラス基板の代わりに、1.0μmの段差を有するSiO<sub>2</sub>ウエハを用いた以外は、上記(iii)と同様にして塗膜を形成させた。その後触針式の膜厚測定器を用いて基板の段差を測定した。

## 【0101】結果を表1に示す。

## 【0102】

【実施例2】合成例1で得られた共重合体溶液の代わり

に合成例2で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0103】結果を表1に示す。

【0104】

【実施例3】合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例3で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0105】結果を表1に示す。

【0106】

【実施例4】合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例4で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.2%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0107】結果を表1に示す。

【0108】

【実施例5】合成例1で得られた共重合体溶液の代わりに合成例5で得られた共重合体溶液を使用して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラ

メチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0109】結果を表1に示す。

【0110】

【実施例6】実施例1で使用したIrgacure369の代わりに、2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン(Irgacure907)を用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0111】結果を表1に示す。

【0112】

【実施例7】実施例1で使用したエピコート828の代わりに、エボライト100MF(共栄社油脂(株)製)を用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.12%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0113】結果を表1に示す。

【0114】

【表1】

実施例	現像液濃度 (%)	硬 度	透明性	耐熱性	耐熱変色性	平坦化性 ( $\mu$ m)
1	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
2	1.0	4H	○	○	○	0.1以下
3	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
4	1.2	2H	○	○	○	0.1以下
5	0.14	4H	○	○	○	0.1以下
6	0.14	4H	○	○	○	0.1以下
7	0.12	4H	○	○	○	0.1以下

【0115】

【実施例8】実施例1で使用したIrgacure369 7.5gの代わりに、Irgacure369 2.0gとIrgacure907 2.0gを混合して、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウム

ヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0116】結果を表2に示す。

【0117】

【実施例9】実施例1で使用したIrgacure369 7.

5gの代わりに、(1-6- $\eta$ -クメン) ( $\eta$ -シクロペンタジエニル) 鉄(1+)六フッ化リン酸(1-) (Irgacure 261 (CIBA-GEIGY社製)) 4.0gを用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.20%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0118】結果を表2に示す。

【0119】

【実施例10】実施例1で使用したIrgacure 369 7.5gの代わりに、トリス(トリクロメチル)-s-トリアジン2.5gを用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.20%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0120】結果を表2に示す。

【0121】

【実施例11】実施例1で使用したIrgacure 369 4.0gの代わりに、Irgacure 261 2.0gとIrgacure 369 2.0gを用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウ

ムヒドロキシド0.14%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0122】結果を表2に示す。

【0123】

【実施例12】実施例1で使用したアロニックスM-400の代わりにKAYARAD DPCA-60 (日本化薬(株)製)を用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.20%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0124】結果を表2に示す。

【0125】

【実施例13】実施例1で使用したアロニックスM-400の代わりにV-295 (大阪有機化学工業(株)製)を用いて、実施例1に準じて組成物溶液を調製・濾過し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.40%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。

【0126】結果を表2に示す。

【0127】

【表2】

実施例	現像液濃度 (%)	硬 度	透明性 1)	耐熱性 2)	耐熱変色性 2)	平坦化性 ( $\mu$ m)
8	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
9	0.20	4H	○	○	○	0.1以下
10	0.20	4H	○	○	○	0.1以下
11	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
12	0.20	2H	○	○	○	0.1以下
13	0.40	4H	○	○	○	0.1以下

【0128】

【実施例14~20】実施例1~7に示した組成物溶液に、その他の配合物として、SH-28PA (東レシリコン(株)製)の1.0%ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液0.625gを添加して、実施例1に

準じて調製・濾過し評価した。

【0129】結果を表3に示す。

【0130】

【表3】

実施例	現像液濃度 (%)	硬 度	透明性	耐熱性	耐熱変色性	平坦化性 ( $\mu\text{m}$ )
14	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
15	1.0	4H	○	○	○	0.1以下
16	0.14	3H	○	○	○	0.1以下
17	0.14	2H	○	○	○	0.1以下
18	0.14	4H	○	○	○	0.1以下
19	0.14	4H	○	○	○	0.1以下
20	0.12	4H	○	○	○	0.1以下

## 【0131】

【発明の効果】本発明に係る耐熱性感放射線性樹脂組成物は、機械特性、耐薬品性および透明性などの光デバイス用保護膜に要求される諸特性に優れるとともに、表面

が平坦な塗膜を形成することができる。

【0132】また本発明に耐熱性感放射線性樹脂組成物は、露光・現像時に不要な部分を除去して、所定パターンの保護膜を容易に形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 別所 信夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内



## The Patent Office of the People's Republic of China

Address: No. 6 XITUCHENG ROAD, JIMEN BRIDGE, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING

Post code: 100088

Applicant: MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.	ISSUING DATE:  March 10, 2006
Agent: Li Song; Jinghuan Jia	
Application No.: 2004100825871	
Title: ENERGY RAY-CURING RESIN COMPOSITION	

### THE FIRST OFFICE ACTION

1. ☒ The applicant filed a request for substantive examination according to Article 35 Paragraph 1 of the Patent Law. Upon this request, the examiner conducted a substantive examination to the above-mentioned patent application.  
☐ According to Article 35 paragraph 2 of the Patent Law, Chinese Patent Office decided on its own initiative to conduct a substantive examination to the above-mentioned patent application.
2. ☒ The applicant requested to take  
Year 1999 Month 09 Day 24 on which an application is filed with the JP patent office as the priority date.  
Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ on which an application is filed with the \_\_\_\_\_ patent office as the priority date.  
Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ on which an application is filed with the \_\_\_\_\_ patent office as the priority date.  
Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ on which an application is filed with the \_\_\_\_\_ patent office as the priority date.  
☐ The applicant has submitted a copy of the earliest application document certified by the competent authority of that country.  
☐ According to Article 30 of the Patent Law, if the applicant has not yet submitted the copy of the earliest application document certified by the competent authority of that country, the declaration for priority shall be deemed not to have been made.
3. ☐ The applicant submitted the amended document(s) on Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ and Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_.  
After examination, \_\_\_\_\_ submitted on Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ is/are not accepted,  
\_\_\_\_\_ submitted on Year \_\_\_\_\_ Month \_\_\_\_\_ Day \_\_\_\_\_ is/are not accepted,  
because said amendment(s) ☐ is/are not in conformity with Article 33 of the Patent Law.  
☐ is/are not in conformity with Rule 51 of the Implementing Regulations.  
The concrete reason(s) for not accepting the amendment(s) is/are presented on the text of Office Action.
4. ☐ The examination has been conducted based on the application text as originally filed.  
☒ The examination has been conducted based on the following text(s):  
page(s) \_\_\_\_\_ of the description, Claim(s) \_\_\_\_\_, and figure(s) \_\_\_\_\_ in the original text of the application submitted on the filing day.  
page(s) 1-34 of the description, claim(s) 1, and figure(s) 1-2 submitted on Year 2004 Month 9 Day 21,  
abstract and figure therein submitted on Year 2004 Month 9 Day 21.
5. ☐ This notification was made without search.  
☒ This notification was made after search.  
☐ The following reference document(s) is/are cited (the reference numeral(s) thereof will be used in the examination procedure thereafter)

NO.	Reference No. or Title	Publishing Date
1		
2		
3		

6. Concluding comments

☐ on the specification:

- ☐ The contents of the application belong to unpatentable subject matter as prescribed by Article 5 of the Patent Law.
- ☐ The contents of the application do not possess the practical applicability as prescribed by Article 22 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☐ The specification is not in conformity with the provision of Article 26 of the Patent Law.
- ☐ The presentation of the specification is not in conformity with the provision of Rule 18 of the Implementing Regulations.

☒ on the claims:

- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ belong(s) to non-patentable subject matter as prescribed by Article 25 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not comply with the definition of a patent as prescribed by Rule 2 paragraph 1 of the Implementing Regulations.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not possess novelty as requested by Article 22 paragraph 2 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not possess inventiveness as requested by Article 22 paragraph 3 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not comply with the provision of Article 26 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not comply with the provision of Article 31 paragraph 1 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 1 do(es) not comply with provision of Rule 20 of the Implementing Regulations.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not comply with the provision of Article 9 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) \_\_\_\_\_ do(es) not comply with the provision of Rule 12 paragraph 1 of the Implementing Regulations.

The detailed analysis for the above concluding comments is presented on the text of this Office Action.

7. Based on the above concluding comments, the examiner is of the opinion that

- ☐ The applicant should amend the application document(s) in accordance with the requirement as specified in the Office Action.
- ☐ The applicant should, in his observation, expound the patentability of the application, and amend the defects pointed out in the Office Action; or the application can hardly be approved.
- ☒ The examiner deems that the application lacks substantive features to make it patentable. Therefore, the application will be rejected if no convincing reasons are provided to prove its patentability.

8. The applicant should pay attention to the following matters:

- (1) According to Article 37 of the Patent Law, the applicant is required to submit his observations within 4 months upon receipt of this Office Action. If the time limit for making response is not met without any justified reason, the application will be deemed to have been withdrawn.
- (2) The amendment(s) made by the applicant must meet the requirements of Article 33 of the Patent Law. The amended text should be in duplicate, its format should conform to the related confinement in the Guidelines for Patent Examination.
- (3) The applicant and/or the agent should not go to the Chinese Patent Office to interview the examiner without being invited.
- (4) The observation and/of the amended document(s) must be mailed or delivered to the Receiving Section of the Chinese Patent Office. No legal effect shall apply for any document(s) that are not mailed to or reached the Receiving Section.

9. The text of this Office Action contains 1 page(s), and has the following attachment(s):

- ☐ \_\_\_\_\_ copies of the cited references, all together \_\_\_\_\_ pages.
- ☐



## COMMENTS OF THE EXAMINER

Claim 1 seeks protection for an energy-ray curing resin composition. It does not define R in the formula (I), (II) or (III). Therefore, the technical solution of Claim 1 is unclear, which does not comply with the provision of Rule 20, paragraph 1 of the Implementing Regulations of the Patent Law. The applicant does not define R in aforesaid formula (I), (II) or (III) in the technical solutions of the description, and merely carries out a technical solution using Irgacure261 (belonging to formula (I)) as the initiator in the examples. Therefore, the applicant should pay attention that: the amendments shall not only conform to the provision of Article 33 of the Patent Law, but also comply with the provision of Article 26, paragraph 4 of the Patent Law.



In addition, even if the applicant specifies the initiator in Claim 1 as Irgacure261, Claim 1 has the defect of not complying with the provision of Article 22, paragraph 3 of the Patent Law. Reference 1 (hereinafter referred to as R1) (JP 平 6-192389A) discloses a composition, and discloses that (see paragraphs 0013, 0016-0024, 0053 and 0059): said composition comprises epoxy resin, maleic anhydride and initiator Irgacure261. Thus, the composition in Claim 1 has the same composition as that disclosed in R1. The difference between Claim 1 and R1 lies in that R1 does not disclose the amount relations between the epoxy resin and maleic anhydride. However, the amount relations between the curing agent and the resin to be cured can be identified by those skilled in the art through conventional technical means after limited times of experiments. Besides, the description does not provide comparative examples to prove that the selection of the amount relations brings about unexpected technical effects to the present invention. Hence, even if the applicant specifies the initiator in Claim 1 as Irgacure261, the technical solution of Claim 1 does not have prominent substantive features and a notable progress, which does not possess inventiveness under Article 22, paragraph 3 of the Patent Law.

To sum up, the application can not be granted a patent right.



# 中华人民共和国国家知识产权局

PHSS 7782D1

邮政编码: 100101 北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601 北京市柳沈律师事务所 宋莉, 贾静环	发文日期 
申请号: 2004100825871 	
申请人: 三菱重工业株式会社	
发明创造名称: 能量射线固化型树脂组合物	

## 第一次审查意见通知书

1. ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。

☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2. ☒ 申请人要求以其在:

JP 专利局的申请日 1999 年 09 月 24 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日。

☐ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。

☐ 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本, 根据专利法第 30 条的规定视为未提出优先权要求。

3. ☐ 经审查, 申请人于:

年 月 日提交的 不符合实施细则第 51 条的规定;  
年 月 日提交的 不符合专利法第 33 条的规定;  
年 月 日提交的

4. 审查针对的申请文件:

☐ 原始申请文件。 ☒ 审查是针对下述申请文件的

申请日提交的原始申请文件的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;  
2004 年 9 月 21 日提交的权利要求第 1 项、说明书第 24 页、附图第 1~2 页;  
年 月 日提交的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;  
年 月 日提交的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;  
2004 年 9 月 21 日提交的说明书摘要, 年 月 日提交的摘要附图。

5. ☐ 本通知书是在未进行检索的情况下作出的。

☒ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。

☐ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续适用);  
编号 文件号或名称 公开日期 (或抵触申请的申请日)

6. 审查的结论性意见:

☐ 关于说明书:

☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不予授予专利权的范围。

☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。



## 第一次审查意见通知书正文

申请号：2004100825871

权利要求1请求保护一种能量射线固化型树脂组合物，其中没有对通式（I）、（II）或（III）中的R进行定义，因此，权利要求1请求保护的技术方案不清楚，不符合专利法实施细则第二十条第一款的规定。申请人在说明书技术方案中也没有对上述通式（I）、（II）或（III）中的R定义，仅在实施例1中实施了一种引发剂为Irgacure261（属于通式（I））的技术方案，因此，提醒申请人注意的是：申请人所作修改不仅应当符合专利法第三十三条的规定，而且应当符合专利法第二十六条第四款的规定。

此外，如果申请人将权利要求1中的引发剂具体限定为Irgacure261，权利要求1也还存在不符合专利法第二十二条第三款规定的缺陷：对比文件1（JP平6-192389A）公开了一种组合物，其中（[0013]、[[0016]至[0024]、[0053]、[0059]）披露了所述组合物包含环氧树脂、马来酸酐和引发剂Irgacure261，由此可见，权利要求1请求保护的组合物与对比文件1公开的组合物具有相同的组成，权利要求1与对比文件1的区别仅在于：对比文件1中没有公开所述环氧树脂与马来酸酐之间的含量关系，但是固化剂与所要固化的树脂之间的含量关系的选择是本领域技术人员通过常规技术手段进行有限次试验就可以确定的，而且说明书中也没有对比例证明这种含量关系的选择给本发明带来意料不到的技术效果，因此，如果申请人将权利要求1中的引发剂具体限定为Irgacure261，权利要求1请求保护的技术方案不具有突出的实质性特点和显著的进步，不符合专利法第二十二条第三款有关创造性的规定。

基于上述理由，本申请不能被授予专利权。

审查员：艾变开

代码：9446

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~Faded~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~Lines~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**